

## ACRYLIC COPOLYMER AND ITS MANUFACTURE

Patent number:	JP2045511	Also published as:
Publication date:	1990-02-15	<input checked="" type="checkbox"/> EP0349232 (A)
Inventor:	MIRUTON HENRI ANDORASU JIYUNI; MAFUZA BEGAMU ARI; ROJIYAA ARAN ORUSEN	<input checked="" type="checkbox"/> MX173261 (A)
Applicant:	MINNESOTA MINING & MFG	<input checked="" type="checkbox"/> EP0349232 (A)
Classification:		<input checked="" type="checkbox"/> EP0349232 (B)
- International:	C08F293/00	
- european:	C08F293/00	
Application number:	JP19890165153 19890627	
Priority number(s):	US19880212593 19880628	

[Report a data error](#)

Abstract not available for JP2045511

Abstract of corresponding document: **EP0349232**

The present invention provides novel acrylic block copolymers and a method of making the same by use of an iniferter as a means of promoting, controlling and terminating polymerization. The method involves mixing an iniferter with a first polymer charge of acrylic monomer polymerizable to an acrylic block, exposing the mixture to an energy source to cause the iniferter to dissociate to form free radicals, permitting the first monomer charge to polymerize, terminating the exposure, adding a second monomer charge polymerizable to a second polymer block and again exposing the mixture to produce free radicals, permitting the second monomer charge to polymerize, and terminating the second exposure.

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平2-45511

⑬ Int. Cl.  
C 08 F 293/00識別記号  
MRC序内整理番号  
6609-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)2月15日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全13頁)

⑮ 発明の名称 アクリル共重合体及びその製造方法

⑯ 特願 平1-165153

⑯ 出願 平1(1989)6月27日

優先権主張 ⑯ 1988年6月28日 ⑯ 米国(US)⑯ 212593

⑯ 発明者 ミルトン ヘンリイ アメリカ合衆国ミネソタ州セントポール, 3エムセンター(番地なし)

⑯ 発明者 マフザ ベガム アリ アメリカ合衆国ミネソタ州セントポール, 3エムセンター(番地なし)

⑯ 出願人 ミネソタマイニング アメリカ合衆国ミネソタ州セントポール, 3エムセンター(番地なし)  
アンド マニュファクチャーリング カンパニー⑯ 代理人 弁理士 渡村皓 外3名  
最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名稱

アクリル共重合体及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 I (D A T)<sub>n</sub> で表される共重合体。  
ここにI は式 I (T)<sub>n</sub> のイニシアータの逆順基團始  
結部分を表し：

T は前述のイニシアータの停止剤部分を表し：

n は 2 以上の整数で：

B は、(II) 0 で以下のガラス転移温度をもつアクリルポリマープロック、及び(III) 50°C 以上のガラス転移温度をもつ普通可塑性ポリマープロックで構成されるグループから選ばれた第 1 のポリマープロックを表し；そして。

A は、前記第 1 のポリマープロックに選ばれなかつたポリマープロック(II)及びポリマープロック(III)で構成するグループから選ばれた、第 2 のポリマープロックを表し、

前述のプロック共重合体中の前述のアクリルポ

リマープロックと、前述の熱可塑性プロックとの  
比が約 5 : 9.5 から 40 : 60 である。

(2) 前求項(1) に記載の共重合体であつて、前述の弾性アクリルポリマープロックが、非第 3 様アルコールの、1 以上の量量体アクリル又はメタクリル酸エステルを含むモノマーから形成され、前述のアルコールが平均脱水率が約 4 から 12 である 1 から 14 の炭素原子をもつことを特徴とするもの。

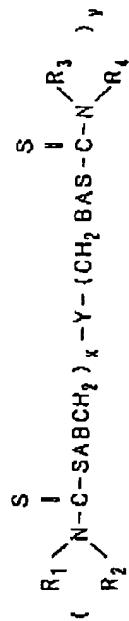
(3) 前求項(1) に記載の共重合体であつて、前述の量量体アクリル又はメタクリル酸エステルが、2-アクリルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、及び N-ブチルアクリレートで構成されるグループから選ばれたことを特徴とするもの。

(4) 前求項(1) に記載の共重合体であつて、前述の熱可塑性ポリマープロックが、メチルメタクリレート、ポリスチリルエチルメタクリレートマクロマー、メチルメタクリレートマクロマー、ア

特開平2-45511 (2)

クリル酸、アクリロニトリル、イソポルニルメタクリレート、N-ビニルビロリドン、セアチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート及びこれらの混合物で構成されるグループから選ばれたモノマーで構成されることを特徴とするもの。

(5) 請求項(1)に記載の共重合体であつて、次式で表されることを特徴とするもの。



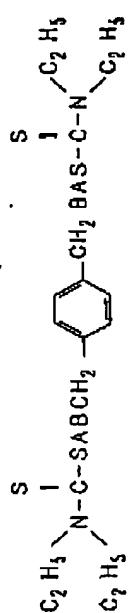
ここに

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は、脂肪族又は芳香族のモイエティで、同一であつても異つてもよく、又混成基結合反応を促進するI・の能力、又はI・又はI・を含むポリマー選択基セグメントと再結合するT・を実質的に妨害しない。

YはX+Yの組合性をもつ結合グループで、選択基結合反応を促進するI・の能力又はI・又はI・を含むポリマー選択基セグメントと再結合するT・の能力を実質的に妨害しない。そして

XとYはそれぞれが1以上でX+Yの合計が12以下である整数である。

(6) 請求項(1)に記載の共重合体であつて、次式で表されることを特徴とするもの。



特開平2-45511 (3)

(7) 請求項(1)に記載の共重合体であつて、前述のイニシアータがキシレンビス(4,4'-メチレンジチオカルバメート)及びキシリレンビス(4-カルバゾリルジチオカルバメート)で構成されるグループから選ばれることを特徴とするもの。

(8) 請求項(1)の共重合体を含むシート材料。

(9) 次のステップを含む共重合体の製造方法：

(a) 次の①とのとを組合する。

① 遊離基 $I(-)_n$ 及び $nT$ を形成する適当なエネルギー源をその上にうけることができる一般式 $I(-T)_n$ によって表わされるイニシアータ。

ここに $n$ は2以上の整数で、 $I$ は遊離基生成反応を開始することができる高活性の遊離基で、 $T$ は通常 $T$ より遅い遊離基生成反応の開始能力が随分小さい低活性の遊離基であるが、前述のエネルギー源の停止点で $I(-)_n$ と又は $I(-)_n$ と遊離基結合した遊離基ポリマーセグメントと再結合するであろう。

たモノマー(I)及びモノマー側で構成するグループのメンバーで、 $I(B-)_n$ の存在下で第2ポリマーbrookに遊離基結合可能なモノマーを含む第2のモノマーチャージと $I(BT)_n$ とを組合する。

(f) 遊離基 $I(B-)_n$ と $nT$ の形成可能なエネルギー源へ $I(BT)_n$ を組合する。

(g) (f)の組合を前述の第2のモノマーチャージが $I(B-)_n$ と重合し、式 $I(BA-)_n$ で表される遊離基brook共重合体セグメントを形成する迄繰り返す。ここにAは前述の第2のモノマーチャージから形成される前述の第2ポリマーbrookを表す。そして

(h) 繰合(f)を停止しそれによつて $I(BA-)_n$ と $nT$ とが結合して式 $I(BAT)_n$ で表されるbrook共重合体が形成される。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の分野

この発明はアクリルbrook共重合体およびそ

の(i)0で以下のガラス転移温度をもつアクリルポリマーbrookを形成する組合可能なアクリルモノマー、及び前述1のポリマーbrookを形成するために $I(-)_n$ の存在下で遊離基結合可能な、50で以上のガラス転移温度をもつ且可塑性ポリマーbrookを形成する組合可能なモノマー、からなるグループから選ばれた第1のモノマーチャージ。

(b) 組合物(a)を遊離基 $I(-)_n$ 及び $nT$ の形成可能なエネルギー源へ組合する。

(c) (b)の組合を第1のモノマーチャージが $I(-)_n$ と組合して式 $I(B-)_n$ によつて表される遊離基ポリマーセグメントを形成するまで繰り返す。ここにBは前述の第1のモノマーチャージから形成される前述の第1のポリマーbrookを表す。

(d) 前述の繰合を停止しそれによつて $I(BA-)_n$ と $nT$ を結合して式 $I(BAT)_n$ で表されるポリマーを形成する。

(e) 前述の第1のモノマーとして選ばれなかつ

の製造方法に關する。

#### 技術の背景

さまざまなアクリルbrook共重合体の製造方法が知られている。フィルム又はシートを形成し又は保護被膜として用いられるために、普通の熱開始反応技術によつてランダムに結合された、アクリルモノマーは多年に亘つて知られてきた。アクリルポリマーの熱化に対する個別抵抗性は、良い形化性と耐候性をこのようないポリマーのフィルム、シート及び被膜に付与する。大部分のフィルムは透明で、一定の光学的用途に適する。アクリル共重合体は又接着剤、特に接着剤として広く使われた。その接着剤剤におけるモノマーの組合せは、勿論、フィルムと保護被膜の製造に用いられるアクリル共重合体に要求されるものとは正反対にある。

brook共重合体をつくる組合反応の側面が、有用な重合体の製造に至ましいことは通常認められている。側面は從来の技術に關しては、常に容易な仕事ではなかつた。

この発明の顯示

この発明はアクリルプロック共重合体と、共重合体の重合反応の促進、抑制及び終結手段としてのイニフアータを用いたその製造方法を提供する。

折留・イニフアータ (Initiator) は、初期開始剤 (Initiator)、トランスファー剤 (transfer) 及び停止剤 (terminator) である組合せをもつ化合物を表し、その折留・イニフアータ (Initiator) はこれらの機能を表わす次のアンダーラインの部分によつてつくられる。この折留とそのアロツク共重合体の製造における使用は、特に大阪市立大学応用化学部 (大阪市) のオオツ・タカユキの仕事によつてよく知られている。この仕事は例えば、オオツその他のによる論文 "光季イニフアータとしての有機過酸化物を用いた均一溶液中のリビングラジカル重合反応" ポリマー・ビュルタン、7、45-50 (1982) 及び、オオツその他のによる論文 "A日及びABAタイプアロツク共重合体の均一系合成に

特にこのアロツク共重合体は以下のステップをもつ方法によつてつくられる。

(a) 次の(i)と(ii)とを組合する。

(i) 脱離基 I ( - )<sub>n</sub> 及び nT - を形成する適当なエネルギー源をその上にうけることができる一般式 I (T)<sub>n</sub> によつて得られるイニフアータ。

ここに、nは2以上の数で、I - は脱離基の重合反応を開始することができる活性性の還元基で、T - は通常 I - より還元性の還元反応の開始基力が僅分小さい低活性の還元基であるが、前述のエネルギー源の停止点で I ( - )<sub>n</sub> と又は I ( - )<sub>n</sub> と活性基組合した活性基ポリマーヒグメントと再結合するであろう。

(ii)

(ii) 0℃以下のガラス転移温度をもつアクリルポリマーブロツクを形成する組合が可能なアクリルモノマー及び

(iii) 第1のポリマーブロツクを形成するために I ( - )<sub>n</sub> の存在下で活性基組合可能な、50

## 特開平2-15511 (4)

におけるリビングモノ及びバイラクカル混合反応" ポリマー・ビュルタン、11、135-142 (1984) で検討されている。このような顯示によるブロツク共重合体の製造のやや詳細な説明にかかるわらず、ここに特許請求されるアクリルプロック共重合体タイプの製造の顯示はない。

この発明は特別型のアクリルプロック共重合体を提供する。このイニフアータ技術によつて提供される重合反応の初期はアクリルプロック共重合体の特別生産を許容し、広範囲に亘る物理的特性の導入が可能となる。重合反応は、数ステップの逐次重合反応によつて完結する。

この発明のアクリルプロック共重合体は通常光学的に透明で、又酸化及び光化学的劣化に抵抗力がある。この発明のアクリルプロック共重合体は普通のブロツク共重合体が使われるところ、例えば成形物、シート材料、その他に使用可能である。多くのシートは透明なポリマーフィルムである。そのフィルムは又活性がなく柔軟性と可塑性があり意外にもひび割れしない。

で以上のガラス転移温度をもつ活性性ポリマーブロツクを形成する組合が可能なモノマーからなるグループから選ばれた第1のモノマーチャージ。

(b) 組合 (a) を脱離基 I ( - )<sub>n</sub> 及び nT - の形成が可能なエネルギー源へ組合する。

(c) (b) の組合を前述第1のモノマーチャージが I ( - )<sub>n</sub> と結合して式 I (B - )<sub>n</sub> によつて得られる活性基ポリマーヒグメントを形成するまで重持する。ここに日は前述の第1のモノマーチャージから形成される前述の第1ポリマーブロツクである。

(d) 前述の環開を停止しそこで I (B - )<sub>n</sub> 及び nT - とを結合して式 I (BT)<sub>n</sub> で表されるポリマーを形成する。

(e) 前述の第1のモノマーとして選ばれなかつたモノマー (ii) 及びモノマー (iii) で構成するグループのメンバーで、I (B - )<sub>n</sub> の存在下で第2ポリマーブロツクに活性基組合可能なモノマーを含む第2のモノマーチャージと I (BT)<sub>n</sub> と組合する。

特開平2-15511 (5)

(f) 前記式 I (B ·) <sub>n</sub> と nT · との共成可能なエネルギー源へ I (BT) <sub>n</sub> を混合する。

(g) (f) の混合を前述の第2のモノマー-チヤークが I (B ·) <sub>n</sub> と混合し、式 I (BA ·) <sub>n</sub> で表される並置基プロック共重合体セグメントを形成する迄持する。ここにへは前述の第2のモノマー-チヤークから形成される前述の第2ポリマー-プロックを表す。そして

(h) 混合 (f) を停止しそれによつて

I (BA ·) <sub>n</sub> と nT · とが結合して式

I (BAT) <sub>n</sub> で表されるプロック共重合体が形成される。

この発明のプロック共重合体は一般式

I (BAT) <sub>n</sub> で表すことができるABAタイプ共重合体である。ここに

I は先に定義した式 I (T) <sub>n</sub> のイニシアータの並置基開始剤 T · から説明されるラジカルを表す。

T はイニシアータ I (T) <sub>n</sub> の過酸化停止剤

T · から説明されるラジカルを表す。

ロックをもち、そのアルコールは平均炭素原子数が4から12である1から14の炭素原子をもつ。好ましい单量体アクリル又はメタクリル酸エステルは、2-ブチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート及びローブチルアクリレートからなるグループから選ばれる。

それからポリマー-プロックが形成される好ましい单量体材料は、メチルメタクリレート、ポリスチリルエチルメタクリートマクロマー、メチルメタクリレートマクロマー、アクリル酸、アクリロニトリル、イソポルニルメタクリレート、N-ビニルビロリドン、エーブチルメタクリレート、イソブロピルメタクリレート、及びこれらの混合物からなるグループから選ばれる。

この発明による好ましいプロックポリマーは次の二段式で表される化合物を含む。

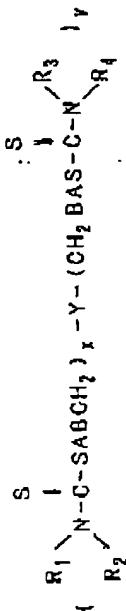
nは2以上の整数で

Iは(1)0℃未満のガラス転移温度をもつポリマー-プロックと(2)50℃以上上のガラス転移温度をもつ通常は熱可塑性のポリマー-プロックで構成するグループから選ばれた第1のポリマー-プロックで、そして

Aはポリマー-プロック(1)及び、ポリマー-プロック(2)からなるグループのメンバーであつて第1のポリマー-プロックとして選ばれなかつた第2のポリマー-プロックである。

好ましいプロック共重合体は、ここでnが2から12の整数で、最も好ましくは2から6のそれである。共重合体中のアクリルポリマー-プロックと熱可塑性ポリマー-プロックとの比は好ましくは5:85から40:60で、最も好ましくは10:90から30:70である。

好ましいプロック共重合体は、重量比でおよび5から100バーセントの非第三級アルコールの少くともひとつの中量体アクリル又はメタクリル酸エステルを含むモノマーから形成される单量体ブ



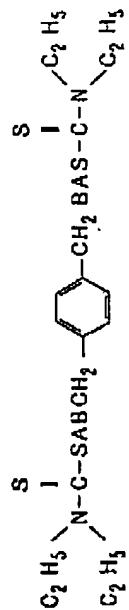
特開平2-45511 (6)

ここに、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は脂肪族、芳香族又は環状された芳香族モイエティー（好ましくは  $C_{1-4}$  の脂肪族モイエティー）で、同一でも異つてもよく、又環状の結合反応を促進する J・の強力、又は、I・又は I・を含むポリマー遊離基セグメントと再結合する T・を実質的に妨害しない。

Y は  $X + Y$  の相應性をもつ結合グループで、通常の結合反応を促進する I・の強力、又は、I・又は J・を含むポリマー遊離基セグメントと再結合する T・の強力を妨害しない。そして

$X$  及び  $Y$  はそれぞれが 1 以上で  $X + Y$  の合計が 1.2 以下である程度である。

この発明による最も好ましいプロツク共重合体は次の式で表される。



この発明による ABA プロツク共重合体を製造するための最も好ましいイニシアータは、キシリレンビス (N-N-ジエチルジチオカルバメート) 及びキシリレンビス (N-カルバゾリルジチオカルバメート) からなるグループから選ばれる。

#### この発明の実施のための技術的背景

弾性体プロツクのアクリル単位体は前述のように非第三級アルコールの単位体アクリル又はメタクリル酸エステルであり、前述のアルコールは平均炭素原子数が約 4-12 である 1 から 14 の炭素原子をもつ。このようなモノマーの例には、1-アタノール、1-ベンタノール、2-ベンタノール、3-ベンタノール、2-メチル-1-ブタノール、1-メチル-1-ブタノール、1-メチル-1-ベンタノール、2-メチル-1-ベンタノール、3-メチル-1-ベンタノール、2-エチル-1-ブタノール、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、およびその他のよう

な非第三級アルキルアルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのエステルを含む。このような単位体アクリル又はメタクリルエステルは当業者周知であり又その多くは市販されている。

弾性体プロツクは、コモノマーとして巨大分子モノマーを含み、しばしば“マクロマー”と称される。このようなモノマーは又熱可塑性ポリマープロツク中にコモノマーとして含まれる。このようなモノマーは、アクリルモノマー及びその他のモノマー（もし 1 より多く使用されるときは）と組合条件の下で共重合する、共重合可能なビニールグループをもつ重合材料である。

この発明に有用なビニール末端をもつ重合モノマーは既知で、Husman らによつてビニール末端をもつ重合モノマーの数式を記述した米特許第 4,564,324において開示された方法でつくれられる。最も好ましい巨大分子モノマーはポリスチリルエチルメタクリレートマクロマー及びポリメチルメタクリレートマクロマーを含む。

Husmanによれば、このようなモノマーは既知で、

特開平2-15511 (ア)

米国特許第3,786,116及び第3,842,059中に記載され、Miljkovich等によつて開示された方法でつくられる。ここに開示されたように、ビニール末端をもつ重合モノマーは重合可能なモノマーのアニオン結合によつてつくられリビングポリマーを形成する。このようなモノマーはビニール含有化合物のようなオレフィングループをもつそれを含む。リビングポリマーは、重合プロセスに参与したりそれを妨害したりしない不活性の有機溶剤の存在下で、モノマーをアルカリ金属炭化水素又はアルコキシドと接触させることによつて容易につくられる。アニオン結合され易いモノマーは周知である。開示の種類はステレン、アルファメチルステレン、ビニルトルエン及びその異性体のようなビニール芳香族化合物を含む。アニオン結合され易いその他のモノマーも又有用である。

アニオン重合反応の開始剤は単官能リビングポリマー、即ち一末端のみが反応性イオンを含むポリマーをつくるアルカリ金属炭化水素又はアルコ

キシドのどれかである。このような開始剤はリチウム、ナトリウム又はカリウムの炭化水素を含み、例えば2口までの又はそれ以上の炭素原子、好ましくは8までの炭素原子を含むアルキル基を有する。開示のアルカリ金属炭化水素はエチルナトリウム、プロピルナトリウム、ブチルカウム、オクチルカリウム、フェニルナトリウム、エチルリチウム、ブチルリチウム、第二級ブチルリチウム、イソブチルリチウム、第三級ブチルリチウム及び2-エチルヘキシルリチウムを含む。第二級ブチルリチウムは好ましい開始剤である。

開始剤及びモノマーの濃度と適当な混合を容易にするための不活性有機溶剤は、好ましくは炭化水素又はエーテルである。有用な希釈剤にはヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン及びその他のような飽和直鎖族及び環状不活性炭化水素を含む。更に脂肪族及び環状エーテル剤、例えばジメチルエーテル、ジエチルエーテル、及びテトラヒドロフランも使われる。

開始剤の量は通常リビングポリマーの分子量を

指令する。もしモノマーの量にくらべて少量の開始剤が使われると、リビングポリマーの分子量は、もし大量の開始剤が使われた場合より通常大きい。開始剤は、有機アニオンの固有の色の残存が確認されるまで滴下方式で加え、その後所定分子量に必要な計量の開始剤を加えることが推奨される。最初の滴下式添加は汚染を防ぐのに役立ち、このようにして重合反応のよい初期ができる。一般的に開始剤の濃度はモノマー1モル当たり活性アルカリ金属約0.01から約0.1モル又はそれ以上に重合可能である。好ましくは、開始剤の濃度はモノマー1モル当たり約0.01から約0.04モルの活性アルカリ金属である。

重合反応の濃度はモノマーによる。一般的に反応は約-100℃から約100℃までの範囲で行われる。

アニオン重合反応は開始剤又はリビングアニオンを破壊する物質を排除するように制御された条件で行われなければならない。水及び酸素は排除されなければならない。従つて重合反応は窒素、

ヘリウム又はアルゴンのような不活性ガスの密閉気の中で無水の条件下で行われる。

リビング重合はさまざまな方法で停止される。しかしその条件は副反応のない定量的停止を促進するように選ぶことが重要である。確実な条件下ではリビング重合アニオンは直鎖ハロゲン含有停止剤と反応して例えばビニル末端の重合モノマーをつくることができる。しかし多くの場合、重合アニオンは停止剤との反応において反応性が高く不活性である。ハロゲン原子の置換に加えてそれは水素原子を抽出し又はビニル基それ自身を含む、存在するその他の官能基と反応するかもしれない。これは官能基のない又は至ましくない官能基と分子量をもつポリマーチェインをつくる。これらの条件下では時々ビニル末端のポリマーはリビングアニオンが付加されその官能基が破壊されるであろう。

上記問題を克服するひとつの方法は、反応の停止に先立つて反応性の低い末端グループで、"キャップ"することによつて、リビングアニオン

## 特開平2-45511 (8)

を低反応性にし、このようにして頭反応をし難くすることである。好適な「キャッピング剤」の例は、エチレン及びプロピレンオキシド、及び1,1-クラフェニル-エチレン、その他のような低アルキレンオキシドを含む。好ましいキャッピング剤はエチレンオキシドのようなアルキレンオキシドである。キャッピング剤はリビングポリマーと反応してそのオキシレーンリングを破壊する。アルコキシドアニオンはついで停止剤のハロゲン原子を選択的に置換し、置きわざでないビニル基が残る。

キャッピング反応は、停止反応の場合には、キャッピング反応剤を混合反応温度においてリビングポリマーに加えることによつて全く簡単に行わられる。反応は直ちに終る。停止反応の場合には、開始剤の量に付し少し多いモルのキャッピング反応剤が使われる。反応はモル対モルベースで終る。この反応は米特許第3,842,059においてHilkovichにより記述されている。米特許第3,842,059によれば、停止剤との反応は

示しているが、この発明によれば有用な頭反応剤としてこれまでの多分散性をもつ混合モノマーが、接着特性に有効な影響なしで採用できることが発見された。これらの広い分子量分布は、用いられる混合反応温度とリチウムアルカリ開始剤のよく知られた変化によつて得られる。

この発明で有用なビニール末端混合モノマーは又適應温度（アニオン混合よりむしろ）によつて得られる。半テレキーリック・ポリマーは、熱可塑性開始剤を用いた既知の方法でつくることができる。ひとつのが示す方法が、Y. ヤマシタ、K. イトウ、H. ミズノ及びH. オカタによつてポリマーシャーナル14,255-260(1982)に、又K. イトウ、N. ウサミ及びY. ヤマシタによつてマクロモレキユール13,218-221(1980)に記載されている。このような官能基ポリマーは、その従来的な相成化学、即ち反応、その他の用いてビニール末端のモノマーに転換することができる。特に、カルボン酸末端の低分子量ポリスチレンは、開始剤として4.

所量のビニール末端の混合モノマーをつくる。

ビニール末端の混合モノマーの合成にも有用な第2の停止法は、既述のような方法でリビングアニオンをキャッピングし、ついでアルコキシドイオンにプロトン付加しヒドロキシル末端のポリマーをつくることを含む。ヒドロキシル基はついでイソシアネート基（ハロゲン原子の代り）を含む停止剤と反応してビニール末端をつくる。この反応の好ましい停止剤は、アルキル基に1から4個の炭素原子をもつイソシアネートアルキルアクリレート及びメタクリレートである。ヒドロキシル及びイソシアネート基は反応して、ポリマーセグメントと半導体・半導体グループの間にケラタン結合をつくる。アルコキシドの中間プロトン付加は停止反応において不要な頭反応を防ぐために必要である。

米特許第3,786,116が、共混合反応に先だつビニール末端の混合モノマーのポリマーチェンの分子量分布は狭くなければならない、即ち1,1以下の多分散性でなければならないと教示する。

4'-アソビス-(4-シアノ古草酸)、及びHS-CH<sub>2</sub>-COOHのような混合有機酸開始剤を用いてつくることができる。半テレキーリック・ポリスチレンは例えばグリシジルメタクリレートの開環によつてビニール末端にすることができる。これらのビニール末端のポリマーは高い多分散性をもつ。

日プロツクを形成するモノマー、Aプロツクを形成するモノマー、又は両者の少數は、この発明の共混合体熱可塑性相成の中にホモポリマーとして存在するだろうことは理解される。このような少數のホモポリマーは共混合体の頭反応の間の望ましくない頭反応においてつくられる。その量は典型的には共混合体の量の100倍に対して全ホモポリマーの量は10倍以下である。

熱可塑性アプロツク共混合体をつくるための、既TIOアクリルモノマー及び既TIOモノマーの共混合反応は逐次頭反応共混合反応である。既TIOアクリルモノマーは、必要であれば適当な不活性溶剤に溶かし、適量基開始剤として好適なイニフ

特開平2-15511 (9)

アーテを用いて第1の遊離基混合反応によつて組合される。一般的に、組合可能な組成の全重量の約0.01から約5パーセントの重量のイニファータが使われる。

イニファータは適当なエネルギー源に曝すことによつて解離して活性基を形成する。好ましいイニファータは放熱性エネルギー源、好ましくは紫外線エネルギー源に曝すことによつて解離されるものである。エネルギー源に曝すとイニファータは解離して、遊離基混合反応を促進する活性基を形成する。第1のモノマーチャージ、例えばアクリル酸丁酸モノマー、の混合組合が完了すると、更に組合セグメントがイニファータの停止剤部分と再結合してポリマーセグメントを形成するためにエネルギー源を中断する。

例えば高Tgの熱可塑性ポリマープロツクに組合可能な、第2のモノマーチャージがついで導入され、この新しい混合物がエネルギー源に曝されると、末端端の解離と、今第2の遊離基混合反応の開始剤である第1の高分子セグメントとの第2

もしエネルギー源が紫外線照射である場合は好適な紫外線透過容器が用いられる。

反応は好ましくは反応物がエネルギー源に均一に曝されるように容器内で搅拌しながら行われる。大抵の反応がバッチ式を採用して行われたが一方、同じ技術が連続式混合操作でも利用できる。

反応混合物は適当な不活性溶剤を含んでもよいが、単量体材料のいくつかはそれ自身液体であるので必須ではなく、溶剤の利用なしで反応容器に仕込んでもよい。

溶剤は、もし遊離基混合反応に使われる場合は、約-10度から約50度の範囲の温度において液であり、イニファータを解離して活性基を形成するために採用されたエネルギー源に対し実質的に遮離性で、反応物と生成物に対し不活性で、そしてその他の点で反応に遅い影響を与えない物質のどれかであろう。好適な溶剤は、水、酢酸エチルのようなアルキルアセテート、ヘキサン又はヘプタンのようなアルカン、及びメチルアルコール、エタノール、イソアロビルアルコールのようなア

のモノマーチャージの反応組合が起る。第2のモノマーチャージの組合が完了すると、エネルギー源は停止し、イニファータの停止剤部分は高Tg熱可塑性ポリマープロツクと再結合してプロツク共重合体ができる。

特定のエネルギー源及びその強さは、イニファータが解離して活性基になるように選ばれる。紫外線照射に曝すと解離する光學イニファータを用いる時は紫外線光源が用いられる。照射の強度と組合（プロトン波/時間・面積）は、つくられるポリマーセグメントに有害な影響のない合理的な速度で組合が進行するように選ばれる。300から400mのオーダーの波長をもつ若紫外線光源を、1平方センチメートル当たり2mWの照射が行われるようには被射体に対し約10cmの距離で置いたとき好結果が得られることが判つた。反応時間は照射の強度により2から50時間が典型的であり、強さが大きいと反応時間は速いことが判つた。

反応物と使用溶剤はエネルギー源活性の容器に仕込まれそこでエネルギー源の風扇をうける。

ルコール、及びこれらのひとつ又はそれ以上の混合物を含む。その他の溶剤系も有用である。溶剤の量は通常反応物と溶剤の合計重量に対し組合で約30から80パーセントである。更にここに述べた遊離基混合反応に対しては、感光、エマルジョン及びバルク混合のようなその他の周知の技術によつて共重合反応を行うことができる。

共重合体は、必要又は所要の時、物理的性の最適化のために適合する改質剤と混合することができる。改質剤の使用はこの技術では普通である。例えば顎料、充填剤、安定剤又は各種混合添加剤のような材料を含むことが望ましい。

この発明に従つてつくられた共重合体は、普通の技術と装置によつて容易に成形され、有形物、シート状品、又は他の有用な形につくられる。

この発明のポリマーは後述の架橋結合なしに強度が改善されたが、その一方でも必要であればより高い耐溶性と、光化學的及び電化に耐する抵抗性が顎料エネルギー又は化學的方波の採用によつて得られるることは注意すべきである。

ある。

#### 実施例

下記の詳しい記述はこの発明に従つたABAアクリルプロピダム共重合体の典型的な構造を含む。この実施例におけるすべての部分及びパーセンテージは別に断らぬ限り重量で示す。

#### 装置の定義

数平均分子量 ( $M_n$ )、及び重量平均分子量 ( $M_w$ ) は標準のポリマーサンプルの分子量分布の数学的記述である。

前述のそれぞれはポリマー化学者その他によつて使われる周知の術語である。これらの定義の出所の追加説明は *Experimental Method In Polymer Chemistry*, Wiley and Sons, 1981, 57-61 ページの第3章 "Molecular Weight Averages" にみられる。

この発明のプロック共重合体は、各プロックを形成するモノマーによる略記法により記載される。例えば、MMA-丁-BA-丁-MMA は、並合メチルメタクリレート ("MMA") のプロック

略記クロマトグラフィー (GPC) によつて行はれた。

Styragel<sup>TM</sup> カラムを備えた高性能液体クロマトグラフ、Hewlett-Packard Model 1084B が使われた。そのシステムは標準ポリスチレンを用いて校正された。全分子量平均はポリスチレン相当分子量である。分子量平均と多分散性は認められた方法で計算された。GPC 試験方法の詳細な説明は "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography: Practice of Gel Permeation Chromatography", John Wiley and Sons, 1979, にある。

#### モクユラス-伸び-引張り強さの測定

この発明の非重合体からつくられた、韧性で柔軟性の高い塑性フィルムの機械的特性は下記の名前で規定された標準試験法 (ASTM) によつて規定された方針に従つて測定された: D-412-83, "ゴムの引張り特性" 及び D 638M-84, "プラスチックの引張り特性"。

試験目的のためのフィルムの調整:

#### 特開平2-45511 (10)

( "b" ) 七重合アクリレート ("BA") のプロックをもつ共重合体を表わす。例えば、この MMA-b-BA-b-MMA は、2 つの A (ポリメチルメタクリレート) プロックと 1 つの中間プロック B (ポリ-アクリレート) をもつ ABA 共重合体プロックを表わす。

#### 試験方法

実施例のプロック共重合体を評価するために使われた試験方法は工業標準試験法である。この発明のポリマーの特徴を強む試験方法はその分子構造を示すものである。ゲル渗透クロマトグラフィー (GPC)、インヒーレント粘度 (I. V.)、モクユラス、伸び %、及び引張り強さの測定結果が得られた。標準試験法は American Society for Testing and Materials (ASTM)、Philadelphia, Pa. の各種規格に詳細に記載されている。標準試験方法の詳細は以下に記述される。各標準試験方法の参考文献も又与えられる。

#### ゲル渗透クロマトグラフィー

ポリマーの分子量分布特性の評価は普通のゲル

フィルムは溶媒から液体に注型され、50 °C の真空中で 16 時間乾燥された。このようにして成形されたフィルムは標準重錠形に裁断され、Instron<sup>TM</sup> 引張り試験機の口金に嵌まれる試験片をつくり、そこで 23 °C 及び 50 % の湿度に調節された試験室の環境条件下で試験された。

前記の重錠形試験片は一定の速度で最終点まで引張られた。破断点における引張り強さが記録された。伸びは初期長さのパーセンテージで表わされた。モクユラス (剛性) 及び引張り強さは下記の式によつて計算された。ここに "力" はニュートン (N) で表わされ、長寸法はメートルで又モクユラスと引張り強さの単位はパスカル (Pa) で表わされる。

$$\text{引張り強さ} = \frac{\text{力}}{\text{幅} \times \text{厚さ}}$$

$$\text{モクユラス} = \frac{\text{力} \times \text{初期長さ}}{\text{幅} \times \text{厚さ} \times \text{最終長さ}}$$

$$\text{伸び長さ} = \frac{\text{最終長さ} - \text{初期長さ}}{\text{初期長さ}}$$

特開平2-15511 (11)

インヒーレント粘度の測定

インヒーレント粘度は、キヤノン-フエンスケ #50ピスコメータを用い25℃に調節された水浴中で恒速の方法で測定され、10%のポリマー溶液（メチルエチルケトン1テシリツトル中0.2%のポリマー）の運動時間を測定する。試料と比較試料は同一条件で測定された。基底をもつのは比較値で、絶対値は必要でない。

実施例1

MMA-b-BA-b-MMA

内筒形反応器に36グラムのブチルアクリレート（BA）、0.2グラムのキシレンビス（N,N-ジエチル-ジチオカルバメート）（XOC）及び21.3グラムの酢酸エチルが仕込まれた。混合物は封閉する前に密閉で10分間バージされ、密封容器はローラー振盪の中におかれた。回転しながら、密封容器はゼネラルエレクトリック社の15ワットのプラックライトランプからの紫外線照射を30分間受けた。この時点で紫外線は切られ、反応容器は密封されて65.6グラムのメチ

ルメタクリレート（MMA）及び21.3グラムの酢酸エチルが混合ブチルアクリレートに加えられた。つづいて10分間密閉でバージした後反応容器は封閉され、ローラー振盪におかれ、追加の紫外線照射を6分間受けた。得られたトリプロック共重合体溶液は取り出された。得られたポリマーの組成はNMR分光分析によって決定された。弱いフィルムが成型され乾燥され機械的試験をうけた。これらの試験結果は表I、実施例1に示す。

実施例2、3、4及び5

実施例1に従つた手順がとられた。同じモノマーが仕込まれたが、その割合及び紫外線照射と光学的イニシアータの量は変えられた。得られた分子量及びインヒーレント粘度の運動範囲は、いかに強烈な熱可塑性フィルムのモクスラス、伸び及び引張り強さを示すかを示す。

表Iセグメントトリプロック共重合体  
MMA-b-BA-b-MMA

実施例 番号	分子量 BA/MMA	I.V. [dl/g]	モクスラス [MPa]		運動範 囲
			モクスラス [%]	強度 [MPa]	
1	35/65	167.790	0.71	1.054	4 29.1
2	29/71	182.345	--	0.938	5 30.5
3	31/69	100.888	--	1.238	7 38.8
4	38/62	109.188	0.47	0.738	17 24.2
5	30/70	94.600	0.48	0.659	21 25.0

表II

2-ブチルアクリレート（2-BA）及びメチルメタクリレート（MMA）のこれらセグメントトリプロック共重合体の測定は、実施例1に記載の方法によって行われた。光学的イニシアータはキシレンビス（N,N-ジエチル-ジチオカルバメート）（XOC）であった。紫外線照射は同じ範囲で行われた。溶媒から抽出されたこれら共重合体の乾燥した弱いフィルムについて行われた機械的試験の結果は表IIに示す。

特開平2-15511 (12)

熱反応によるランダム熱可塑性ポリマーの比較

图

## B A / M M A

## 比較例A

モノマー溶液は10グラムのブチルアクリレート(BA)モノマー:90グラムのメチルメタクリレート(MMA)モノマー:0.3グラムの2,2'-アソビス(イソブチロニトリル)開始剤(VA2064<sup>TH</sup>として市販)及び100グラムの庚酸エチル溶剤を反応容器に仕込むことによって調製された。仕込んだ容器は室温でバーフして溶解を除き、ついで密栓されて回転式水浴中におかれて、そこで24時間60℃で振動されて各吸収共鳴(NMR)技術で測定される転化が完了した。得られたランダム共重合体溶液は反応容器から採取された。薄いフィルムに成型され乾燥されついで機械的試験をうけた。これらの試験結果は表I、実施例Aに示す。

## 比較例B及びC

該当の試験によるこれらランダム共重合体の

表 I

セグメントトリプロック共重合体  
MMA-b-2-BA-b-MMA

実施例	2-BA/MMA	分子量	性質		
			I. V. (dl/g)	モジユラス (MPa)	引張り強さ (MPa)
6	38/62	119,689	0.55	756	25.8
7	28/72	111,564	0.53	1,080	29
8	35/65	60,208	0.75	710	21
9	32/68	70,785	0.54	842	10
					26.9

調製は、比較例Aを調査するのに用いた方法と同じ方法を用いて行った。熱可塑性ブチルアクリレート(BA)モノマーの量は最初の10部から50部に上げ、それに対しメチルメタクリレート(MMA)を90部から50部に減らした。分子量の範囲とインヒーレント粘度は混合反応の条件によって変化した。

表 II

実施例	固 形 BA/MMA	分子量	性質		
			I. V. (dl/g)	モジユラス (MPa)	引張り強さ (MPa)
A	10/90	147,583	0.61	1,657	30.1
B	30/70	132,001	0.69	1,136	2.7
C	50/50	108,375	0.78	439	183
					11.6

特開平2-15511 (13)

表Ⅲは、表Ⅰ及び表Ⅱのセグメント共混合体が、ランダムで非セグメントである点の外は同じブチルアクリレート (BA) とメチルメタクリレート (MMA) の共混合体に対し有利であることを示している。例えば表Ⅲのランダム 30:70 BA:MMA を表Ⅱの低分子量 (111, 564) 共混合 28:72 と比べると、その伸びがただの 2.7% であることは、この発明のトリプロック MMA/2-B A/MMA の伸びがほとんど 30% であることを鮮明なコントラストを示す。これはゴム特徴に寄与する BA をもつことにより、セグラスの有効な扯下をしにプロック形体に可塑性を付与する効果があることを明らかに示している。

この発明が特定の実施例様に制し記述されたが、別の実施例様が可成であることは理解すべきである。ここに示された「特許請求の範囲」は、当業者がここに記載されたものと化学的に同等であると認めるであろう実験をカバーすることを意図している。

## 第1頁の続き

④発明者 ロジャー アラン オルセン アメリカ合衆国ミネソタ州セントポール、ミネソタ (在住なし)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**